

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-104835

(43)公開日 平成10年(1998)4月24日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 F 7/038
7/00
7/027
7/033

5 0 1
5 0 3
5 0 2

G 0 3 F 7/038 5 0 1
7/00 5 0 3
7/027 5 0 2
7/033

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 23 頁)

(21)出願番号 特願平8-261750

(22)出願日 平成8年(1996)10月2日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 服部 良司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 黒木 孝彰

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 松本 晋治

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性組成物及び感光性平版印刷版

(57)【要約】 (修正有)

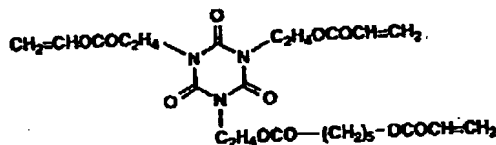
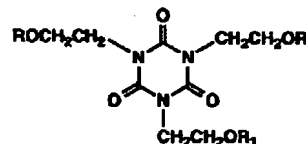
体を含有してなる感光性組成物。

一般式(1)

【課題】 初期感度が改善され、又経時における減感及び非画線部の汚れの発生の防止が達成される等、保存性に優れた感光性組成物の提供。又、レーザー露光感度を有するダイレクト製版に対応可能な光重合性組成物の提供。それらを用いた感光性平版印刷版の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される重合性単量

例示化合物



上記の感光性組成物を設けてなること感光性平版印刷

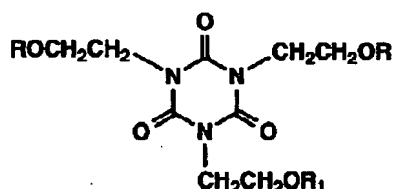
版。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（1）で表される重合性単量体を含むことを特徴とする感光性組成物。

【化1】

一般式(1)



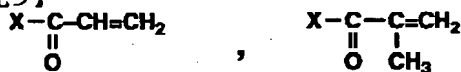
(式中、Rは

【化2】



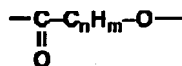
を表し、又 R_1 は

【化3】



を表し、又Xは

【化4】



を表し、 n は1以上の整数、 m は2以上の整数を表す。)

【請求項2】 側鎖に不飽和基及び芳香族基から選ばれた少なくとも1種を有し、重量平均分子量1万以上かつガラス転移点(T_g)が80度以上の高分子重合体を含むことを特徴とする請求項1記載の感光性組成物。 30

【請求項3】 支持体上に、請求項1又は2記載の感光性組成物を設けてなることを特徴とする感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感光性組成物及びそれを用いた感光性平版印刷版に関するものであり、詳しくは高感度で、且つ保存性が良好で現像時における該平版印刷版の非画線部の汚れの発生が防止され、又、保存後の感度低下がない高品質の感光性組成物、特に光重合性組成物及びそれを用いた感光性平版印刷版に関する。更に詳しくは、該平版印刷版がレーザー露光感度を有するダイレクト製版に対応可能な感光性組成物を提供することである。

【0002】

【従来の技術】従来より、感光性組成物、特に光重合性組成物は、ネガ型の平版印刷版の画像形成層を構成する画像形成材料として数多く用いられているが、該画像形成材料として用いるに際し、感度及び保存時の影響によ

る非画線部の汚れが発生することが多々あり重要な問題となっている。

【0003】広く実用化しているネガ型感光性平版印刷版の画像形成層に用いられているジアゾニウム塩感光層を有する感光性平版印刷版に比べて、光重合性組成物の層を有する光重合系の平版印刷版は、支持体との密着性が著しく悪いために画像を形成する際、大きなエネルギーを必要とし感度が低くなっていた。この欠点を改善する技術として、特公昭46-26521号には燐酸塩極酸化被膜を形成したアルミ支持体、特公昭46-35685号にはポリビニルホスホン酸処理を施したアルミニウム支持体が開示されているが、いずれも接着性の向上に伴い感度が向上するものの、非画線部に現像液未溶解部が残ってしまい印刷時に汚れてしまう原因となっていた。

【0004】上記欠点を改善する別の技術としてジアゾ接着剤を利用した光重合性組成物の層へのジアゾニウム塩添加及びジアゾニウム塩含有下引き層が特公昭50-7481号に開示されているが、これらの方法はジアゾニウム塩が分光増感出来ないためにレーザーなどでのダイレクト製版に使用できないばかりか環境的にも好ましくない。又、特開昭60-76503号には、ベンゾフェノン基含有多価過酸化物と有機染料を用いた光重合性組成物が提案されているが、高感度であるものの保存時に暗反応を起こしやすいために保存後の感度低下が著しい。又、特開昭61-148444号には、グリシジルアクリレート単位を2〜50モル%含むアクリルバインダーと重合性化合物を含む光重合性組成物が提案されているが、保存時に酸素の影響を受けやすく性能が劣化し、未露光部が砂目に付着してしまい保存後の現像不良を起こしてしまう。又特開平2-84651号には、側鎖末端にアリル基を有するアクリル構造単位を含むバインダーを有する光重合性組成物により、高感度、貯蔵安定性、温度依存性等に優れた感光性組成物を提供する発明が開示されている。しかし、ラジカル発生剤とモノマー、バインダーの影響によりラジカル発生剤が温度、熱等により暗反応を起こし、ラジカルが失活し重合が進行してしまうため、安定性に欠けてしまい、感度の低下及び非画線部の汚れが発生するという問題があった。又、特開平2-289857号のように、カルボキシ基を有する共重合体に反応性基を有するユニットを導入することにより支持体との密着性を向上させる技術が提案されている。しかしながら、経時による感度の低下及び非画線部の汚れを発生してしまう。更に、特開昭62-290705号及びUSP4,920,037号等では3官能のイソシアヌル骨格モノマーについて開示されているが、モノマーの現像液に対する溶解性等が悪いために現像時に非画線部に残ってしまい汚れとなってしまう。

【0005】

50 【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑

みてなされたものであり、その目的は、初期感度が改善され、又経時における減感及び非画線部の汚れの発生の防止が達成される等、保存性に優れた感光性組成物を提供することにある。又、レーザー露光感度を有するダイレクト製版に対応可能な光重合性組成物を提供することである。そしてそれらを用いた感光性平版印刷版の提供にある。

【0006】

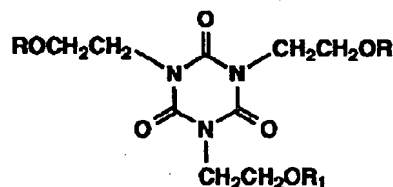
【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0007】(1) 下記一般式(1)で表される重合性単量体を含有してなることを特徴とする感光性組成物。

【0008】

【化5】

一般式(1)



【0009】式中、Rは

【0010】

【化6】



【0011】を表し、又 R_1 は

【0012】

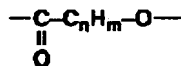
【化7】



【0013】を表し、又Xは

【0014】

【化8】



例示化合物1

*【0015】を表し、 n は1以上の整数、 m は2以上の整数を表す。

【0016】(2) 支持体上に、上記の感光性組成物を設けてなることを特徴とする感光性平版印刷版。

【0017】以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】〔1〕感光性組成物

本発明の感光性組成物は、上記一般式(1)で表される重合性単量体(以下、本発明の重合性単量体)を含有してなる。

10 【0019】本発明の重合性単量体を感光性組成物に含有させることにより、高感度で、非画線部の汚れの発生の防止が達成され、しかも経時においても減感及び汚れの発生のない、保存性に優れた感光性組成物を生成することが可能となる。即ち、本発明の重合性単量体は複数の不飽和基を有する環状構造（イソシアヌル環）であり、この不飽和基に起因する架橋密度の向上により、重合時の生成物に、より一層の強靱さ及び高度な皮膜強度が付与され、従って現像液に対する膨潤性が改善される。特に露光部はそれが顕著であり、従って高感度が達成される。

20 一方、本発明の重合性単量体は、重合前の段階では、従来の3官能のイソシアヌル骨格モノマーとは異なって現像液に対する溶解性が非常に良好であり、従って非画線部の汚れの発生の防止が達成される。以上のようなことから、高感度で、かつ非画線部の汚れの問題が解消し、しかも重合生成物は、皮膜強度が付与されているため経時での劣悪条件下でも十分に耐え得る性能を有することになる。

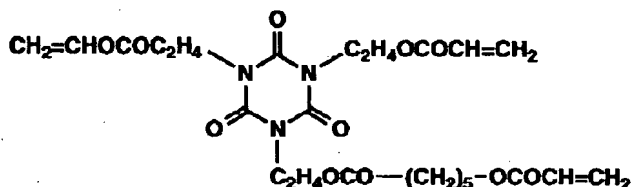
【0020】上記一般式(1)において、Xにおけるnの最適値は1以上の整数、又mは2以上の整数であり、好ましくはnは1~3、mは2~6である。本発明の重合性単量体の感光層への添加量としては、感光層全体の固形分100重量%に対して20~60重量%が好ましく、より好ましくは30~50重量%である。

【0021】本発明の重合性単量体の好ましい形態としては、以下のものが挙げられる。

【0022】

【化9】

*



※説明する。

【0023】本発明の重合性単量体を含有してなる感光性組成物（以下、本発明の感光性組成物）を感光性平版印刷版に用いるには、例えば、該感光性組成物をバインダー樹脂、重合開始剤、色素及び他の添加剤等と共に溶媒に溶解して感光層塗布液となし、該塗布液を支持体上に設けることにより達成される。以下、感光層について※50

【0024】本発明の感光性組成物（光重合性組成物ともいう）は、本発明の重合性単量体の他に、公知の光重合性組成物の何れをも使用することができるが、少なくとも1）下記一般式（2）で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体及び2）重

5

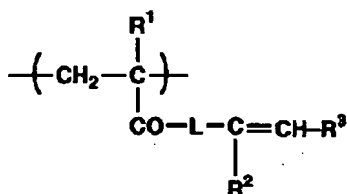
合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマーを含有し、更に3) 光重合開始剤、4) フェノール系、アミン系、イオウ系又はリン系の重合禁止剤、5) 有機過酸化物及び6) オニウム塩を適宜含有してなることが好ましい。

【0025】最初に、1) 一般式(2)で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体について説明する。

【0026】

【化10】

一般式(2)



【0027】一般式(2)において、 R^1 及び R^2 は各々水素原子又はメチル基を表し、 R^3 は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。ただし、 R^2 がメチル基のとき R^3 は水素原子である。Lは2価の連結基を表す。 R^3 が表すアルキル基としては、メチル基、エチル基等炭素数7までのアルキル基が好ましく、又アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等の炭素数10までのアリール基が好ましい。Lが表す2価の連結基としては、例えば、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$
 $\text{NH}-\text{R}^4-\text{NHCOOCH}_2-$ (R^4 はp-フェニレン基)、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-\text{R}^5-\text{COOCH}_2-$ (R^5 はo-フェニレン基)等が挙げられるが、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCO}-$ が好ましい。

【0028】上記ビニル系高分子重合体は、前記一般式(2)で示される単位を、好ましくは0.001~10重量%、より好ましくは0.001~5重量%含有する。上記一般式(2)で示される単位の含有量が0.001重量%より低い場合には、保存後の汚れ及び感度低下並びに耐刷性が劣化し易く、5重量%特に10重量%を越えると合成中ゲル化してしまい収率が悪く実用上支障のある場合がある。

【0029】又、カルボキシル基の含有量は、酸価で3~300が好ましく、より好ましくは10~200である。カルボキシル基の含有量が酸価で3より低い場合にはアルカリ現像液での現像が困難であり、酸価で200より多い場合には電気絶縁性が劣化する傾向がある。

【0030】上記ビニル系高分子重合体中へのカルボキシル基の導入は該重合体を合成する際に予めカルボキシ

6

ル基を有するモノマー、例えば α 、 β -不飽和カルボン酸類、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等又はこれらの誘導体を共重合性成分として加える方法を使用することができる。上記のような誘導体を使用する場合、一度無水物(無水マレイン酸等)で共重合させ、その後の片側のカルボン酸部分にメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコールで無水物を加水分解して片側のカルボン酸部分に長鎖のアルキル基を付加することもできる。又、高分子重合体中の活性基、例えばヒドロキシル基、アミノ基にジカルボン酸や酸無水物を高分子反応させる方法等により行なわれる。

【0031】前記一般式(2)で示される重合単位を含みかつ α 、 β -不飽和カルボン酸を含む重合体の合成は、第一ステップとして α 、 β -不飽和カルボン酸を含有するビニル共重合体を公知の方法で合成した後、第二のステップとしてグリシジル基(エポキシ基)を含有する不飽和エチレン性化合物を添加して合成することができる。グリシジル基(エポキシ基)を含有する不飽和エチレン性化合物としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等を代表例として挙げられるがこれらに限定されるものでなく、グリシジル基(エポキシ基)を含有する不飽和エチレン性化合物であればよい。

【0032】又、上記ビニル系高分子重合体に含まれる構成モノマーとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、エチルセロソルブ(メタ)アクリレート、トリプロモフェニル(メタ)アクリレート、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、ビニルフェノール、安息香酸ビニル、安息香酸アリル、エチルビニルケトン、メチルビニルエーテル等が挙げられる。この中でスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルフェノールが耐熱性を向上させるため、特に好ましい。

【0033】上記ビニル系高分子重合体の分子量は5,000~100,000が好ましく、より好ましくは7,000~50,000である。分子量が5,000より小さいと塗膜形成能が低下し、又耐熱性が劣化する傾向にある。逆に100,000より大きい場合には保存中にゲル化反応が起きやすく安定性が問題となる。

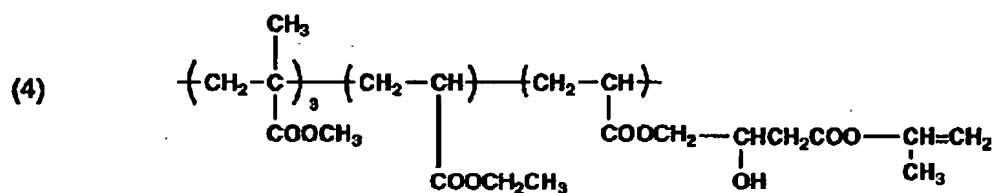
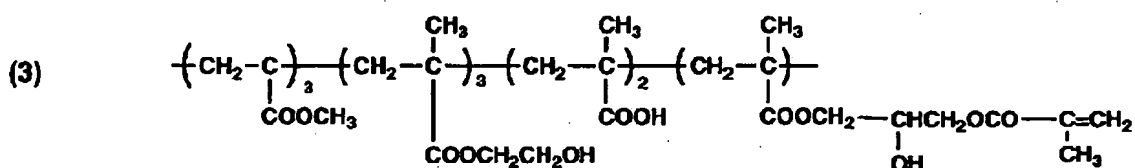
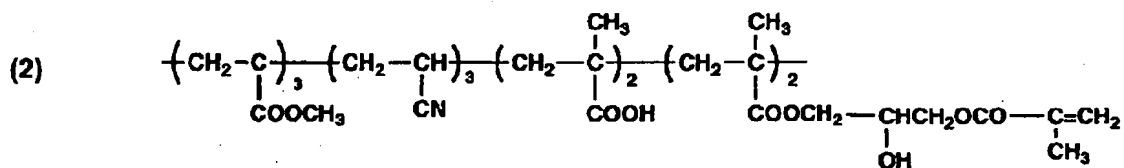
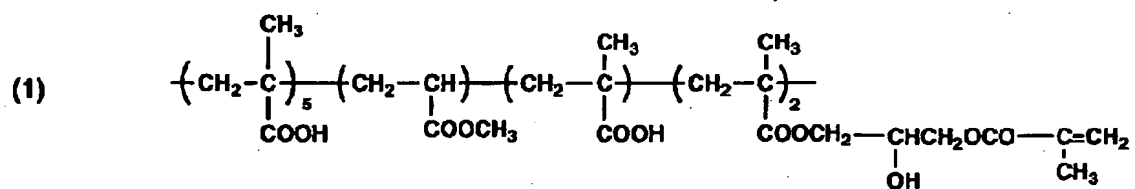
【0034】上記ビニル系高分子重合体の具体例としては、例えば下記のものが挙げられる。

【0035】

【化11】

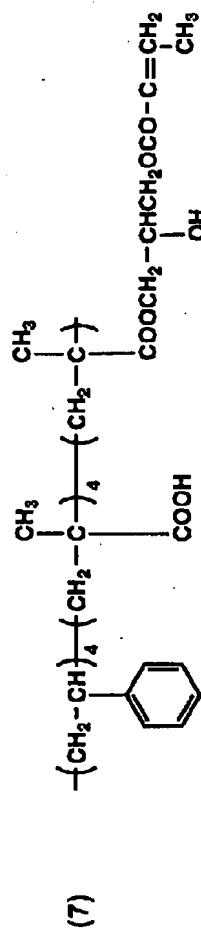
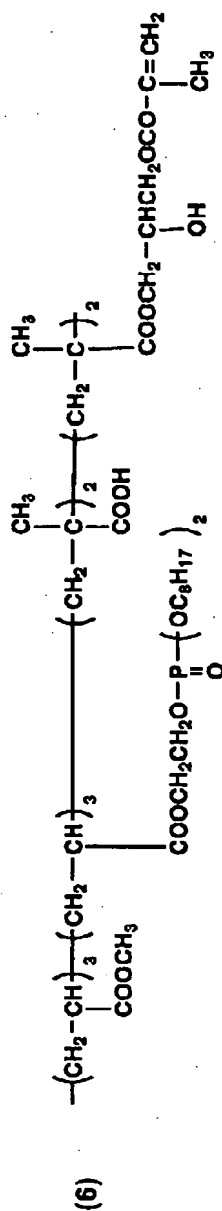
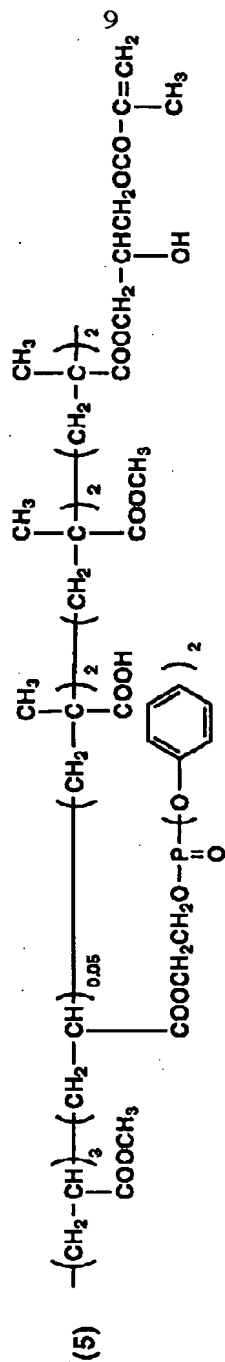
7

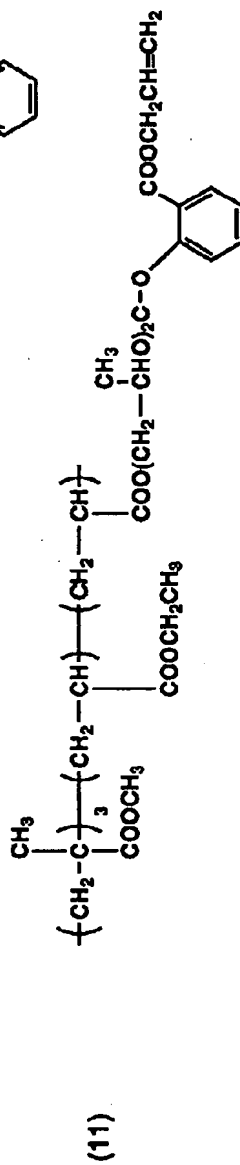
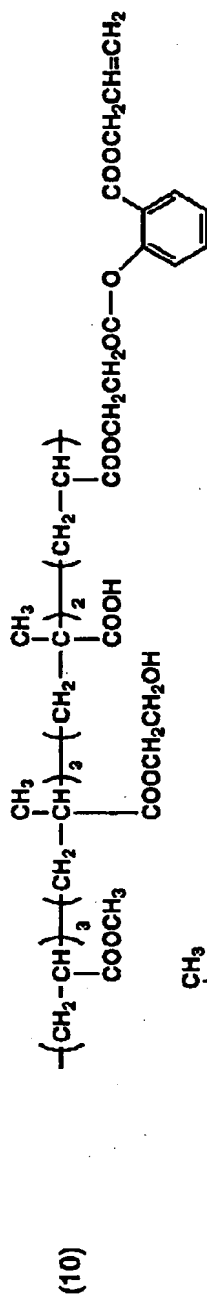
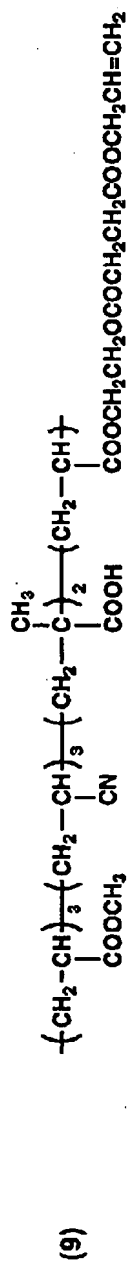
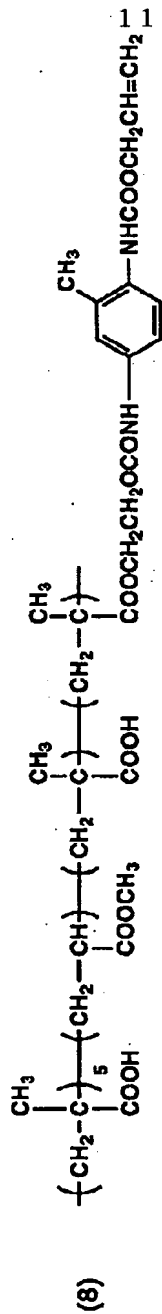
8

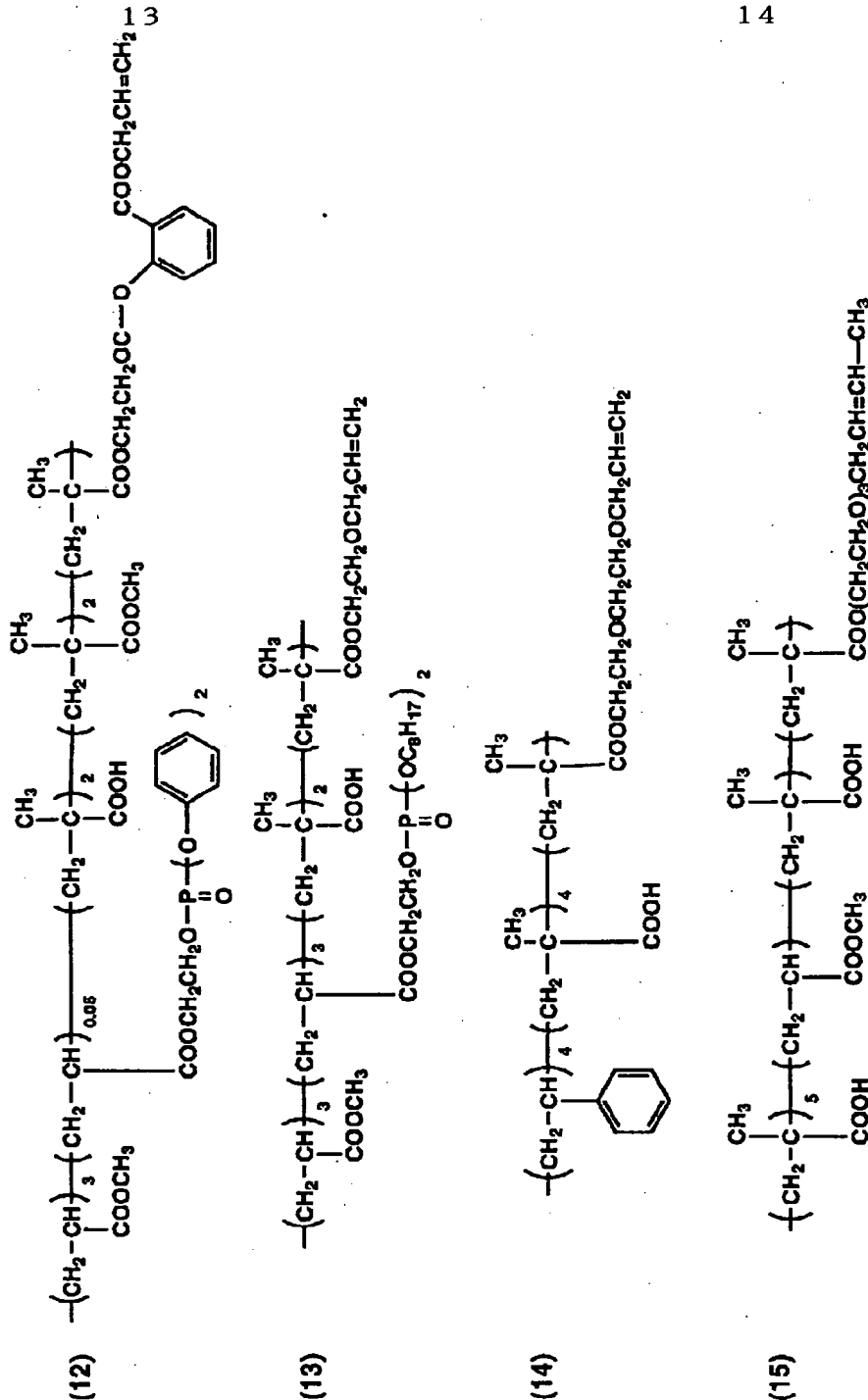


【0036】

* * 【化12】







【0039】上記ビニル系高分子重合体の光重合性組成物中への含有量は感光層固形分で1.0～40.0重量%の範囲が好ましく、より好ましくは3.0～30.0重量%の範囲である。

【0040】次に、2) 重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマーについて説明する。上記モノマー、オリゴマー又はプレポリマーとしては、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を1分子中に少なくとも1個有するものであ*50

*ればどのようなものでもよく、公知の化合物を特に制限なく使用することができる。具体的化合物としては、例えばホスファゼン、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアク

リレート、1, 3-ジオキサンアルコールのε-カプロラクトン付加物のアクリレート、1, 3-ジオキソランアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えばアルキレングリコール変性アクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ヒドロキシノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシシバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジベートのジアクリレート、ヒドロキシシバリン酸ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1, 3-ジオキサンジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートのε-カプロラクトン付加物、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートのε-カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシシバリンアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル等を挙げることができる。中でも、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル化合物が特に好適に使用できる。これらの化合物のうち1種又は2種以上を混合して用いることができる。

【0041】その他に、付加重合もしくは架橋可能な化合物として、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸、又はメタクリル酸を導入し、光重合性を付与した、所謂ブレポリマーと呼ばれるものも好適に使用できる。これらはブレポリマーだけ1種又は2種以上を混合して用い 50

てもよいし、上述のモノマー類と混合して用いてもよい。前記アレポリマーとしては、例えばアジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸、安息香酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレンオキシド、1, 4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等の多価のアルコールの結合で得られるポリエステルに(メタ)アクリル酸を導入したポリエステルアクリレート類、例えば、ビスフェノールA、エピクロロヒドリン、(メタ)アクリル酸、フェノールノボラック、エピクロロヒドリン、(メタ)アクリル酸のようにエポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したエポキシアクリレート類、例えば、エチレングリコール、アジピン酸、トリレンジイソシアネート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール、トリレンジイソシアネート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルフタリルメタクリレート、キシレンジイソシアネート、1, 2-ポリブタジエングリコール、トリレンジイソシアネート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン、プロピレングリコール、トリレンジイソシアネート、2-ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入したアクリレート、例えば、イソシアヌールエチルノキシド変性アクリレート及び同トリアクリレート、ポリシロキサンアクリレート、ポリシロキサン、ジイソシアネート、2-ヒドロキシエチルアクリレート等のシリコン樹脂アクリレート類、その他、油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入したアルキッド変性アクリレート類、スピラン樹脂アクリレート類、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、アルキレングリコールタイプアクリル酸変性、ウレタン変性アクリレート等が挙げられる。

【0042】感光層における本発明の重合性単量体、上記モノマー、オリゴマー及びプレポリマー等の全含有量は、光重合性組成物の5～80重量%が好ましく、10～70重量%が更に好ましい。

【0043】3) 光重合開始剤としては、トリハロメチル基に置換されたs-トリアジミン化合物(例えば2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン及び特開平2-306247号記載の化合物等)、鉄アレーン錯体(例

例えば(η^6 -イソプロピルベンゼン)(η^5 -シクロペンタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート等)、オニウム塩(例えばジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジブチルフェナシルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジブチル(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリス(4-チオメトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルセレンニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルテルロニウムヘキサフルオロアンチモネート、米国特許4,258,128号、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. (ジャーナル・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミカル・エディション)17,977(1979)、同18,2677(1980)、同18,2697(1980)、Advance in Polym. Sci. (アドバンス・イン・ポリマー・サイエンス),62,1(1984)記載の化合物等)、アリーリアゾニウム塩、ジアゾケトン、 α -ニトロベンジルエステル、スルホン酸エステル、シラノール-アルミニウム錯体、特開平4-367865号記載のハロゲン置換されたアルコキシ基含有芳香族化合物、特開平4-367864号記載のハロゲン置換されたアルキル基を有する芳香族化合物等が挙げられる。

【0044】4)フェノール系重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ピロガロール、 p -メトキシフェノール、カテコール、 β -ナフトール、2,6-ジ- $tert$ -ブチル- p -クレゾール等、アミン系重合禁止剤としては、ナフチルアミン等、イオウ系重合禁止剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリル β , β' -チオジブチレート、2-メルカプトベンゾイミダゾール、ジラウリルサルファイド等、リン系重合禁止剤としてはトリフェニルフォスファイト、トリオクタデシルフォスファイト、トリデシルフォスファイトトリラウリルトリチオフォスファイト等を挙げることができ、本発明の場合、好ましくはヒンダードフェノール系の重合禁止剤が好ましく、例えば2- $tert$ -ブチル-6-(3- $tert$ -ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-(1-ヒドロキシ-3,5-ジ- $tert$ -ペンチルフェニル)エチル-4,6-ジ- $tert$ -ペンチルフェニルアクリレート等を挙げることができる。更に他の重合禁止剤として「酸化防止剤ハンドブック、大成

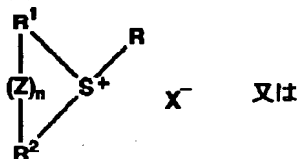
社、猿渡健市著」、特開昭59-71341号、特開平2-273643号、特開平1-168643号等に記載されているものも使用できる。

【0045】上記重合禁止剤は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物とバインダーの合計量100重量%に対して、10重量%以下添加されるのが好ましく、更に好ましくは0.01~5重量%程度である。

【0046】5)有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素混合結合を1個以上有する有機過酸化物である

10 が、その具体例としては、例えばメチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、アセチルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 p -クロロベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、アセチルシクロヘキサンスルホニルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、 $tert$ -ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、 p -メタンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類、ジ- $tert$ -ブチルパーオキシド、 $tert$ -ブチルクミルパーオキシド、1,3-ビス($tert$ -ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,4-ビス($tert$ -ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ($tert$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ($tert$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン-3等のジアルキルパーオキシド類、1,1-ビス- $tert$ -ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、 n -ブチル-4,4-ビス($tert$ -ブチルパーオキシ)バレレート、2,2-ビス($tert$ -ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類、 $tert$ -ブチルパーオキシアセテート、 $tert$ -ブチルパーオキシイソブチレート、 $tert$ -ブチルパーオキシオクタエート、 $tert$ -ブチルパーオキシビバレート、 $tert$ -ブチルパーオキシネオデカネート、 $tert$ -ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、 $tert$ -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ- $tert$ -ブチルパーオキシフタレート、ジ- $tert$ -ブチルパーオキシイソフタレート、 $tert$ -ブチルパーオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ジベンゾイルパーオキシヘキサン等のアルキルパーエステル類、ジ-2-エ

チルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ビス-(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシジイソプロピルカーボネート等のパーオキシカーボネート類、コハク酸パーオキシドに代表される水溶*



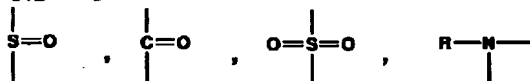
【0049】式中 $R^1 \sim R^3$ は、同一又は異なっていてよいが、このような基のうち少なくとも1個は芳香族基である。このような基は、炭素原子数4~20の芳香族環基(例えば、それぞれ置換又は未置換のフェニル基、ナフチル基、チエニル基及びフラニル基)から選択されう

20

る。芳香族基は、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン等のような基及び炭素原子数1~20のアルキル基で置換されていてよい。オニウム塩の説明において使用する用語「アルキル基」は、置換アルキル基(例えばハロゲン、水酸基、アルコキシ基、アリール基のような置換基を有するアルキル基)を包含するものとする。 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ芳香族基であるのが好ましい。Zは酸素、硫黄、

【0050】

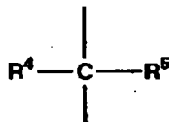
【化16】



【0051】〔式中、Rはアリール基(炭素原子数6~20:例えばフェニル基)又はアシル基(炭素原子数2~20:アセチル基、ベンゾイル基等)を表す〕、炭素-炭素結合又は

【0052】

【化17】



【0053】〔式中 R^4 及び R^5 は水素、炭素原子数1~4個のアルキル基及び炭素原子数2~4個のアルケニル基から成る群から選択される〕から成る群から選択され、nは0又は1であり、 X^- は任意の陰イオンである。

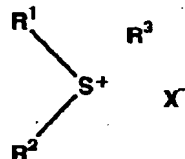
【0054】該陰イオンの個々の性質は、スルホニウム陽イオンを増感する目的には限定的ではないが、多くの※50

*性パーオキシド類が挙げられる。

【0047】6) オニウム塩としては、スルホニウム塩又はヨードニウム塩が好ましい。スルホニウム塩及びヨードニウム塩から選ばれるオニウム塩の量は感光性組成物の0.001~10重量%の範囲が好ましい。スルホニウム塩としては下記式で表される芳香族スルホニウム塩が挙げられる。

【0048】

【化15】



※用途には、芳香族スルホニウム化合物が、Xがテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルゼネート、ヘキサフルオロアンチモネート及びヒドロキシペンタフルオロアンチモネートから選択されている錯塩の形で存在するのが好ましい(例えば、エポキシ樹脂又はエポキシ樹脂とポリオールのようなカチオン重合性物質の光開始のために)。

30

【0055】芳香族スルホニウム塩は公知であり、当業界に認められている。トリアリール置換スルホニウム化合物は、例えば、ウィーガン(C. H. Wiegand)等著、「シンセシス・アンド・リアクションズ・オブ・トリアリールスルホニウム・ハライズ(Synthesis and Reactions of Triarylsulfonium Halides)」、J. Org. Chem. 33巻2671~75頁(1968年)に記載されている操作によって製造されうる。アルキル置換基を有する芳香族スルホニウム塩は、オクーボ(K. Okhubo)等著、J. Org. Chem. 36巻3149~55頁(1971年)に記載されている操作によって製造することができる。トリアリール置換スルホニウム化合物を製造する好ましい方法は、米国特許第2,807,648号に記載されており、該化合物からスルホニウム錯塩を製造することができる。スルホニウム塩は、対応する単純な塩、例えば重硫酸塩又はハロゲン化物塩から、金属若しくはアンモニウム塩又は所望の錯陰イオンの酸のメタセシスによって製造することができる。

40

【0056】スルホニウム錯塩は、少なくとも1個、好ましくは3個の芳香族基で置換されているのが好ましい。代表的な基は、炭素原子数4~20の芳香族基であり、フェニル基、チエニル基及びフラニル基から選択される。これらの芳香族基は、場合により1個以上の融合ベンゾ環(例えばナフチル基等;ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基;ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基;等)を有していてもよい。このような芳香族基

は、必要に応じ、1個以上の下記の基又は錯塩を使用する個々の組成物中に存在する他の成分と本質的に対応しない他の原子又は基によって置換されていてもよい。このような原子又は基として次のような基が挙げられる：ハロゲン、ニトロ基、アリール基、エステル基（例えばメトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基のようなアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基並びにアセトキシ基及びプロピオニルオキシ基のようなアシルオキシ基）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等）、アリール基（例えばフェニル基）、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基）、アルキルスルホニル基（例えばメチルスルホニル基、エチルスルホニル基等）、アリールスルホニル基（例えばフェニルスルホニル基）、ヒドロカルビルチオ基（例えばp-フェニルチオ基、メチルチオ基等）、パーフルオロアルキル基（例えばトリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基等）及びパーフルオロアルキルスルホニル基（例えばトリフルオロメチルスルホニル基、パーフルオロブチルスルホニル基等）等。

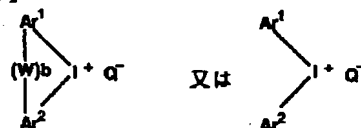
【0057】適当な芳香族スルホニウム錯塩光重合開始剤は、例えばトリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、メチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルナフチルスルホニウムヘキサフルオロアルゼネート、トリトリルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、アニシルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリ(4-フェノキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ

* (4-エトキシフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアルゼネート、4-アセトニルフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-チオメトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(メトキシスルホニルフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(ニトロフェニル)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(カルボメトキシフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトアミドフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルナフチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフルオルメチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、p-(フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、10-メチルフェノキサチニウムヘキサフルオロホスフェート、5-メチルチアントレニウムヘキサフルオロホスフェート、10-フェニル-9, 9-ジメチルチオキサニニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

20 【0058】又、ヨードニウム塩としては下記式で表される芳香族ヨードニウム塩が挙げられる。

【0059】

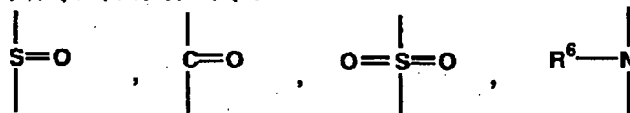
【化18】



【0060】上記式中Ar¹及びAr²は各々炭素原子数4~20の芳香族基であり、好ましくはフェニル基、ナフチル基、チエニル基、フラニル基及びピラゾリル基から選択され、Wは酸素、硫黄、

【0061】

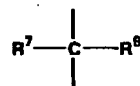
【化19】



【0062】〔式中、R⁶はアリール基（炭素原子数6~20：例えばフェニル基）又はアシル基（炭素原子数2~20：アセチル基、ベンゾイル基等）を表す〕、炭素-炭素結合又は

【0063】

【化20】



【0064】〔式中、R⁷及びR⁸は各々水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基及び炭素原子数2~4のアリール基から選択される〕から選択され、bは0又は1※50

※であり、Q⁻は任意の陰イオン（X⁻について先に記載したものと同一）、好ましくはテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルゼネート、ヘキサフルオロアンチモネートから選択されたハロゲン含有錯塩イオンである。

【0065】有用なヨードニウム塩には、例えばジフェニルヨードニウムヨージド、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-クロロフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4-tert

リフルオロメチルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアゼネート、ジトリルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムクロリド、(4-メチルフェニル)フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(2, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、2, 2'-ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

【0066】本発明の感光性組成物には高分子重合体(バインダー樹脂)として公知のものを使用することができるが、該高分子重合体としては、好ましくは側鎖に不飽和基及び芳香族基から選ばれる少なくとも1種を有し、分子量1万以上かつガラス転移点(T_g)が80度以上のものである。該高分子重合体における不飽和基量は、該高分子重合体に対して0.01~50重量%が好ましく、より好ましくは0.1~30重量%である。側鎖に不飽和基又は芳香族基のような反応性基を有することにより、本発明の重合性単量体と密接に絡まり、感光層内で重生成物が更に網目状になるため、特に露光部は膜強度が向上し、硬度の高い皮膜が得られることになる。従って、本発明の重合性単量体のみより更に効果は高い。尚、T_gは公知の方法により測定される。

【0067】使用できる高分子重合体として、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリビニルクロライド及びそのコポリマー、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シエラック、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂等が挙げられる。

【0068】これらの中で好ましい高分子重合体は、下記(1)~(17)に記載のモノマーの混合物を共重合して得られた共重合高分子重合体である。

【0069】上記モノマー混合物には、上記モノマーと共重合し得る他のモノマーを混合してもよい。又、高分子重合体は、上記モノマーの共重合によって得られる共重合体を、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等によって修飾したものであってもよい。

【0070】(1)芳香族水酸基を有するモノマー
例えば、o-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート等。

【0071】(2)脂肪族水酸基を有するモノマー
例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリル

アミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。

【0072】(3)アミノスルホニル基を有するモノマー

例えば、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-アミノスルホニルフェニルアクリレート、p-アミノスルホニルフェニルアクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等。

【0073】(4)スルホンアミド基を有するモノマー
例えば、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド等。

【0074】(5) α 、 β -不飽和カルボン酸類、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等。

【0075】(6)置換又は無置換のアルキルアクリレート

例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-クロロエチル、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等。

【0076】(7)置換又は無置換のアルキルメタクリレート

例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等。

【0077】(8)アクリルアミド又はメタクリルアミド類

例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチ

p', p'-トリアミノトリフェニルメタンに代表される第1級又は第2級アリールアミン系色素が挙げられる。

【0094】本発明の感光性組成物に添加する色素は、該感光性組成物を単に着色するだけの色素であってもよい。このような目的で使用する色素としては有機系の顔料、例えばフタロシアニン顔料、銅フタロシアニンレーキ青色顔料、ジオキサジン顔料、スレン系顔料、塩基性染料レーキ顔料を挙げることができるが、好ましくは、フタロシアニン顔料、ジオキサジン顔料である。これらの顔料を用いる場合、系内に均一に分散させるために、分散剤、例えばイブシロンカプロラクトン、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、ポリウレタン樹脂、ビニール樹脂、不飽和ポリエステル等（最新、顔料分散技術〔株式会社技術情報協会記載〕）と併用することが好ましい。

【0095】これらの色素及び顔料のうち、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、フタロシアニン系が好ましい。上記色素は、感光性組成物の全固形分中に通常0.5～10重量%含有させ、好ましくは約1～7.5重量%含有させる。又、上記色素の他に特開平7-108045号記載の色素を使用することも可能である。

【0096】本発明の感光性組成物には下記(1)～(7)の添加剤を含有させることができる。

【0097】(1) カップリング剤

シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、特開平2-4258号、特開平4-161957号記載のカップリング剤。カップリング剤は全固形分に対し1～20重量%添加される。

【0098】(2) 熱重合禁止剤

熱重合防止剤としては、キノン系、フェノール系等の化合物が好ましく用いられる。例えば、ハイドロキノン、ピロガロール、p-メトキシフェノール、カテコール、β-ナフトール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物とバインダーの合計量100重量%に対して、10重量%以下添加されるのが好ましく、更に好ましくは0.01～5重量%程度である。

【0099】(3) 酸素クエンチャー

酸素クエンチャーとしてはN, N-ジアルキルアニリン誘導体が好ましく、例えば米国特許4,772,541号の第11カラム58行目から第12カラム35行目に記載の化合物が挙げられる。

【0100】(4) 可塑剤

可塑剤としては、フタル酸エステル類、トリメリット酸エステル類、アジピン酸エステル類、その他飽和或いは不飽和カルボン酸エステル類、クエン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸エポキシ類、正リン酸エステル、亜リン酸エステル

類、グリコールエステル類等が挙げられる。

【0101】(5) 酸化防止剤

酸化防止剤としては、クロマン系化合物、クラマン系化合物、フェノール系化合物、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインゲン系化合物、硫黄系化合物、リン系化合物等が挙げられ、特開昭59-182785号、同60-130735号、同61-159644号、特開平1-127387号、「11290の化学商品」化学工業日報社、p862～868等に記載の化合物、及び写真その他の画像記録材料に耐久性を改善するものとして公知の化合物を挙げることができる。

【0102】(6) フィラー

フィラーとしては、無機微粒子や有機樹脂粒子を挙げることができる。この無機微粒子としてはシリカゲル、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、タルク、クレー、カオリン、酸性白土、活性白土、アルミナ等を挙げることができ、又有機樹脂粒子としてはフッ素樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、シリコン樹脂粒子等の樹脂粒子が挙げられる。

【0103】(7) 界面活性剤

界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン性界面活性剤、高分子帯電防止剤及び導電性微粒子等のほか「11290の化学商品」化学工業日報社、p875～876等に記載の化合物等が挙げられる。

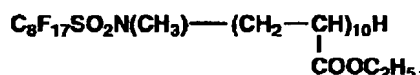
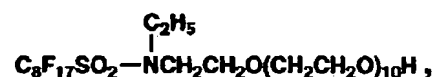
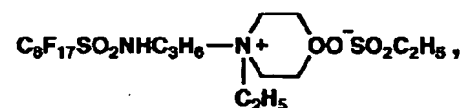
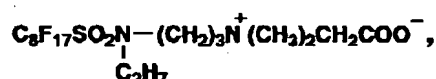
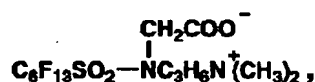
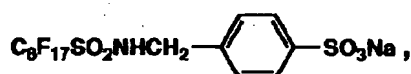
【0104】好ましく用いられる界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤である。更に好ましくは末端の炭素原子が十分にフッ素化されているフルオロ脂肪族基を有するアクリレート又はメタクリレートの共重合体、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキルアミノスルホン酸塩、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基/親水性基又は親油性基又は親水性基及び親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基/親油性基含有ウレタン、パーフルオロアルキルりん酸エステル、パーフルオロアルキルテトラエチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキルベタイン、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物等が用いられ、具体的な化合物としては、販売されている製品で旭硝子(株)製サーフロンシリーズ、住友3M(株)製フロラードFC-95、FC-98、FC-128、FC-134、FX-161、FC-170、FC-176、FC-430、FC-431、バイエルジャパン(株)製FT-248、FT-448、FT-548、FT-624、FT-718、FT-738及びF-171、F-177及びF-179等の大日本インキ(株)製メガファックシリーズ等が挙げられるが、これ

らに限定されるものではない。

【0105】本発明の感光性組成物には、フッ素系界面活性剤を0.001～5重量%含有させることが経時による非画像部の汚れ発生防止の点から好ましい。フッ素系界面活性剤としては例えば次のような化合物が挙げられる。

【0106】

【化21】



【0107】又、本発明の感光性組成物は、種々の増感剤（増感色素）と組み合わせた組成物とすることによって、紫外から近赤外領域にかけての光に対する活性を高め、極めて高感度な重合性組成物とすることが可能であ

る。本発明でいう増感剤の具体例としては、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1,2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、スチリル誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ボルフィリン誘導体、テトラフェニルボルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾボルフィリン誘導体、テトラピラジノボルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザボルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロボルフィラジン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、ビリリウム誘導体、チオビリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体等が挙げられ、その他更に具体的には大河原信ら編、「色素ハンドブック」（1986年、講談社）、大河原信ら編、「機能性色素の化学」（1981年、シーエムシー）、池森忠三朗ら編、「特殊機能材料」（1986年、シーエムシー）に記載の色素及び増感剤が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、その他、紫外～近赤外域にかけての光に対して吸収を示す色素や増感剤が挙げられ、これらは必要に応じて任意の比率で二種以上用いてもかまわない。このうち350～1000nmに吸収波長を有するものが特に好ましい。

【0108】感光性組成物には重合促進剤や連鎖移動触媒を添加できる。その具体例としては、例えば、N-フェニルグリシン、トリエタノールアミン、N,N-ジエチルアニリン等のアミン類、米国特許第4,414,312号や特開昭64-13144号記載のチオール類、特開平2-291561号記載のジスルフィド類、米国特許第3,558,322号や特開昭64-17048号記載のチオン類、特開平2-291560号記載のo-アシルチオヒドロキサメートやN-アルコキシビリジンチオン類が挙げられる。本発明の感光性組成物は更に目的に応じて、染料、有機及び無機顔料、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト等の酸素除去剤や還元剤、カブリ防止剤、退色防止剤、ハレーション防止剤、蛍光増白剤、着色剤、増量剤、難燃剤、紫外線吸収剤、発泡剤、防カビ剤、帯電防止剤、磁性体やその他種々の特性を付与する添加剤、希釈溶剤等と混合して使用しても良い。本発明の感光性組成物には、上記の他に、更に種々の添加剤を添加することができる。例えば、塗布性を改

良するためのアルキルエーテル類（例えば、エチルセルロース、メチルセルロース）、塗膜の柔軟性、耐摩耗性を付与するための可塑剤（例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー）、画像部の感脂性を向上させるための感脂化剤（例えば、特開昭55-527号記載のスチレン-無水マレイン酸共重合体のアルコールによるハーフエステル化物、特開昭50-125806号記載の長鎖アルキル基含有ノボラック樹脂）、安定剤〔例えば、リン酸、亜リン酸、有機酸（クエン酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、酒石酸等）〕、現像促進剤（例えば、高級アルコール、酸無水化物等）等が挙げられる。これらの添加剤の添加量はその使用対象目的によって異なるが、一般に感光性組成物の全固形分に対して、0.01~30重量%である。

【0109】〔2〕感光性平版印刷版

本発明の感光性平版印刷版は、適当な溶媒、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、乳酸メチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル等のエステル類；トルエン、キシレン、モノクロベンゼン等の芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、パークロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；エタノール、プロパノール、プロピレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；ジメチルスルホキシド；ジメチルホルムアミド；テトラヒドロフラン；N-メチルピロリドン；ジメチルイミダゾリジノン及びこれらの混合溶媒を用いて本発明の感光性組成物の塗布液を作製し、これを支持体上に塗布、乾燥し、感光層を形成することにより得ることができる。

【0110】塗布液における本発明の感光性組成物の濃度は1~50重量%の範囲とすることが望ましい。

【0111】本発明の感光性組成物は、ガラス板やアルミニウム板、その他の金属板、ポリエチレンテレフタレート等のポリマーフィルムに塗布して使用することが可能である。

【0112】本発明の感光性組成物は重合反応に際して、これら重合開始剤及びラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物に対して不活性な溶媒中で紫外線や可視光、近赤外線等の光エネルギー及び／又は加熱やサーマルヘッド等による熱エネルギーの付与により重合し、目的とする重合物を得ることが可能である。

【0113】本発明の感光性組成物は、水銀灯（低圧、

中圧、高圧、超高圧）、キセノンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、アルゴンイオンレーザ、ヘリウムカドミウムレーザ、ヘリウムネオンレーザ、クリプトンイオンレーザ、各種半導体レーザ、YAGレーザ、発行ダイオード、CRT光源、プラズマ光源等の各種光源や光エネルギー及び／又は加熱やサーマルヘッド等による熱エネルギーの付与により目的とする重合物や硬化物を得ることができる。

【0114】従って、バインダーその他とともに支持体上に塗布して各種インキ、各種刷版材料、フォトレジスト、電子写真、ダイレクト刷版材料、ホログラム材料等の感光材料やマイクロカプセル等の各種記録媒体、更には接着剤、粘着剤、粘接着剤、封止剤及び各種塗料に応用することが可能である。

【0115】本発明の感光性平版印刷版を重ねた際、感光層が擦れ、擦り傷が発生するのを防止するため又、支持体にアルミニウムを用いた際、現像時の現像液中へのアルミニウム成分の溶出を防ぐために、特開昭50-151136号、同57-63293号、同60-73538号、同61-67863号及び特開平6-35174号等に記載されている、支持体裏面に保護層を設ける処理を行うことができる。

【0116】本発明において感光層上に設けられる保護層は、例えば感光層上に保護層として使用可能な高分子化合物を溶剤に溶解した塗布液を塗布したり、或いは保護層として用いることが可能なフィルムをラミネート等の方法による貼り合わせで形成することが可能である。又保護層は、別の支持体上に高分子化合物を溶媒に溶解した塗布液を塗布して保護層を形成し、得られた保護層を感光層上に転写することにより設けることもできる。

【0117】保護層に用いるものとしては、水又は水と水混和性有機溶剤との混合溶媒に可溶な水溶性高分子、詳しくは水溶性の有機高分子重合体であることが好ましく、このような有機高分子重合体の具体例としては、加水分解されたポリ酢酸ビニルやポリアクリル酸等、又ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウム、ポリ（メタ）アクリル酸アミド、ポリ（メタ）アクリル酸エステル部分ケン化物等のポリ（メタ）アクリル酸誘導体、或いはメチルセルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシアロピセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性セルロース誘導体、或いはポリビニルアルコール及びそれが上記のような溶剤可溶性であるために必要とされる未置換ビニルアルコール単位を含むポリビニルアルコールの部分エステル、エーテル及びアセタール、その他澱粉、アラビアゴム、ゼラチン、メチルビニルエーテル／無水マレイン酸共重合体、サクロースオクタアセテート、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアミンポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホ

ン酸等が挙げられる。これらは単独で或いは混合して用いられるが、これらの化合物のうちポリビニルアルコールが好適に用いられる。

【0118】保護層塗布液には、更に必要に応じて塗布性を向上させる目的で、界面活性剤等の添加剤を添加することもできる。

【0119】保護層を塗布により形成する場合には、保護層の膜厚を0.2~10 μ mとすることが好ましく、更に好ましくは1.0~2.0 μ mである。

【0120】保護層として用いられるフィルムとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブタジエン、エパール、ポリビニルピロリドン、塩化ビニリデン、ポリカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、又その膜厚は2~100 μ m程度が好ましい。

【0121】本発明の感光性平版印刷版の支持体を使用されるアルミニウム板には、純アルミニウム板及びアルミニウム合金板が含まれる。アルミニウム合金として種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。

【0122】本発明の感光性組成物を感光性平版印刷版の感光層として適用する場合、支持体として該感光層側の表面の中心線平均粗さ(Ra)で0.4~0.8の範囲及び/又は平均粗さが(Rz)で3.0~6.0の範囲であるアルミニウム支持体を用いることが好ましい。

(Ra)で0.4より低いと保存後の汚れは減少するが、感度及び耐刷性が低下し、逆に0.8を越えると感度及び耐刷性は向上するが、保存後の汚れが低下する傾向にある。又、(Rz)で3.0より低いと保存後の汚れが減少するが、感度及び耐刷性が低下し、逆に、6.0を越えると感度及び耐刷性は向上するが、保存後の汚れが低下する傾向にある。

【0123】本発明において、アルミニウム板は、粗面化するに先立って表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。又、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。

【0124】脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。

【0125】次に粗面化について詳述する。

【0126】用いられる機械的粗面化法は特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。ブラシ研磨法による粗面化は、例えば、直径0.2~0.8mmのブラシ毛を使用した回転ブラシを回転し、支持体表面に、例えば、粒径10~100 μ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させたスラリーを供給しながら、ブラシを押し付けて行うことができる。ホーニング研磨法による粗面化は、例えば、粒径10~100 μ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行うことができる。又、例えば、支持体表面に、粒径10~100 μ mの研磨剤粒子を、100~200 μ mの間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 個/ cm^2 の密度で存在するように塗布したシートを張り合わせ、圧力をかけてシートの粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。

【0127】上記の機械的粗面化法で粗面化した後、支持体の表面に食い込んだ研磨剤及び形成されたアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、0.5~5g/ m^2 が好ましい。

【0128】アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0129】用いられる電気化学的粗面化法も特に限定されるものではないが、酸性電解液中で電気化学的に粗面化を行う方法が好ましい。酸性電解液は、電気化学的粗面化法に通常用いられる酸性電解液を使用することができるが、硝酸系電解液を用いるのが好ましい。電気化学的粗面化法については、例えば、特公昭48-28123号、英国特許第896,563号及び特開昭53-67507号に記載されている方法を用いることができる。

【0130】電気化学粗面化法は、一般には、1~50Vの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、印加する電圧を10~30Vの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、10~200A/ dm^2 の範囲を用いることが出来るが、50~150A/ dm^2 の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、100~5000c/ dm^2 の範囲を用いることができるが、100~2000c/ dm^2 、更には200~1000c/ dm^2 の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、10~50 $^{\circ}\text{C}$ の範囲を用いることが出来るが、15~45 $^{\circ}\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。

【0131】電解液として硝酸系電解液を用いて電気化学的粗面化を行う場合、一般には、1~50Vの範囲の

電圧を印加することによって行うことができるが、印加する電圧を10～30Vの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、10～200A/dm²の範囲を用いることができるが、20～100A/dm²の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、100～5000c/dm²の範囲を用いることができるが、100～2000c/dm²の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、10～50℃の範囲を用いることができるが、15～45℃の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における硝酸濃度は0.1～5重量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、燐酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、しゅう酸等を加えることができる。

【0132】又、電解液として塩酸系電解液を用いて電気化学的粗面化を行う場合、一般には、1～50Vの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、印加する電圧を2～30Vの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、10～200A/dm²の範囲を用いることができるが、50～150A/dm²の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、100～5000c/dm²の範囲を用いることができるが、100～2000c/dm²、更には200～1000c/dm²の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における塩酸濃度は0.1～5重量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸系で挙げた上記の酸等を加えることができる。

【0133】上記の電気化学的粗面化法で粗面化した後、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸、塩基とも機械的粗面化法にて挙げたものが使用され、表面のアルミニウムの溶解量も同様である。アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、機械的粗面化法と同様に中和処理を施すことが好ましい。

【0134】機械的粗面化処理法、電気化学的粗面化法はそれぞれ単独で用いて粗面化してもよいし、又機械的粗面化処理法に次いで電気化学的粗面化法を行って粗面化してもよい。

【0135】粗面化処理の次には、陽極酸化処理が行われる。

【0136】本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行うことにより、支持体上には酸化皮膜が形成される。

【0137】本発明において、陽極酸化処理には、硫酸及び/又は燐酸等を10～50%の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度1～10A/dm²で電解する方法が好ましく用いられるが、他に、米国特許第1,412,768号に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、米国特許第3,511,661号に記載されている燐酸を用いて電解する方法等を用いることができる。

【0138】陽極酸化処理された支持体は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

【0139】支持体は更に、親水性層を設けることが好ましい。親水性層の形成には、米国特許第3,181,461号に記載のアルカリ金属珪酸塩、米国特許第1,860,426号に記載の親水性セルロース、特開昭60-149491号、同63-165183号に記載のアミノ酸及びその塩、同60-232998号に記載の水酸基を有するアミン類及びその塩、同62-19494号に記載の燐酸塩、同59-101651号に記載のスルホ基を有するモノマー単位を含む高分子化合物等を用いることができる。その他、同59-192250号、特開平6-3810号及び同7-159983号等に記載のシラン系化合物での下引き後処理などで親水性層を形成しても良い。

【0140】本発明の感光性平版印刷版は、アルミニウム板に粗面化処理及び陽極酸化処理を施し、アルミニウム板表面の形態を前記特定のものとした上に、本発明の感光性組成物を溶媒に溶解した塗布液を塗設し、感光性組成物の層を設けることにより得ることができる。

【0141】本発明の感光性組成物を溶解する際に使用し得る溶媒として、例えば、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサソ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、アセチルアセトン、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。

【0142】本発明の感光性組成物を支持体表面に塗布する際に用いる塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、スプレー塗布、エアースプレー塗布、

静電エアースプレー塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等の方法が用いられる。この際塗布量は用途により異なるが、例えば、固形分として概ね0.05~10.0g/m²の塗布量が好ましい。

【0143】本発明の感光性平版印刷版の処理には、従来の常法が適用される。即ち、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光し、次いで、水性現像液で現像処理することにより、原画に対してネガのレリーフ像を得ることができる。露光に好適な活性光の光源としては、本発明の感光性組成物に含まれる光重合開始剤が感光するものであればどのようなものでももちいることができるが、例えばカーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、ストロボ、レーザー光等が挙げられるが、本発明の感光性組成物は、アルゴンイオンレーザー等の可視光レーザーに対して十分な感度を有しており、該可視光レーザーを用い、デジタル化された情報に基づいて走査露光するのに好ましく用いられる。

【0144】発光ダイオードアレイ等のアレイ型光源を使用する場合や、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、タングステンランプ等の光源を、液晶、PLZT等の光学的シャッター材料で露光制御する場合には、画像信号に応じたデジタル露光をすることが可能である。この場合はマスク材料を使用せず、直接書き込みを行うことができる。

【0145】レーザーの場合には、光をビーム状に絞り、画像データに応じた走査露光が可能であるため、マスク材料を使用せず、直接書き込みを行うのに適している。又レーザーを光源として用いる場合には、露光面積を微小サイズに絞ることが容易であり、高解像度の画像形成が可能となる。

【0146】本発明で用いられるレーザー光源は、可視光領域に発振波長を有するものであれば一般によく知られている、YAGレーザー及びYAGレーザーの第2次高調波、ガラスレーザー等の固体レーザー、ヘリウムネオンレーザー、CO₂レーザー、アルゴンイオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー等の気体レーザー、その他の放電励起分子レーザー、エキシマーレーザー、化学レーザー、色素レーザー、半導体レーザー等を使用することができる。

【0147】その中でも、YAGレーザーの第2次高調波、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザー、アルゴンイオンレーザーが好ましい。

【0148】半導体レーザーの中では、光学効率を大幅に低下させることなく焦点において1/e²直径数μm~数十μmに絞り込み易いものとして、いわゆるシングルモードレーザーダイオードを用いることが好ましい。

【0149】レーザー以外の光源としては発光ダイオード(LED)が挙げられる。複数の発光素子を集積したアレイとして使用しやすいものは、LED及び半導体レ

ーザーである。

【0150】光源の波長として400~550nm前後のものが求められるときは、半導体レーザー又はYAGレーザーと非線形光学効果を有する素子を組み合わせ、半波長に変換することも可能である。

【0151】レーザーの走査方法としては、円筒外面走査、円筒内面走査、平面走査などがある。円筒外面走査では、記録材料を外面に巻き付けたドラムを回転させながらレーザー露光を行い、ドラムの回転を主走査としレーザー光の移動を副走査とする。円筒内面走査では、ドラム内面に印刷版を固定し、レーザービームを内側から照射し、光学系の一部又は全部を回転させることにより、円周方向に主走査を行い、光学系の一部又は全部をドラムの軸に平行に直線移動させることにより軸方向に副走査を行う。平面走査では、ポリゴンミラーやガルバノミラーとFθレンズ等を組み合わせてレーザー光の主走査を行い、印刷版の移動により副走査を行う。円筒外面走査及び円筒内面走査の方が光学系の精度を高め易く、高密度記録には適している。円筒外面走査の場合、ドラムの回転速度を上げることにより走査速度を上げることは容易であるが、回転速度の上昇は印刷版に帯電を生じ易く、これによって埃が吸い寄せられ画像欠陥が発生する。複数の発行素子を同時に使用する、いわゆるマルチチャンネル露光の場合、円筒外面走査が最も適している。

【0152】本発明の感光性平版印刷版材料の現像処理に用いられる現像液は公知のいずれのものであっても良いが、特定の有機溶媒と、アルカリ剤と水とを必須成分として含有した液を用いることが好ましい。ここに特定の有機溶媒とは、現像液中に含有させたとき上述の感光層の未露光部(非画線部)を溶解又は膨潤することができ、しかも通常(20℃)において水に対する溶解度が10重量%以下の有機溶媒をいう。このような有機溶媒としては上記のような特性を有するものでありさえすればよく、例えば酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノブチルアセテート、乳酸ブチル、レプリン酸ブチル等のカルボン酸エステル、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等のアルコール類、キシレン等のアルキル置換芳香族炭化水素、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などがある。これらの有機溶媒は併用してもよい。これらの有機溶媒の中では、エチレングリコールモノフェニルエーテルとベンジルアルコールが特に有効である。又これらの有機溶媒の現像液中における含有量は、概ね0.001

～20重量%であり、特に0.01～10重量%のとき好ましい結果を得る。

【0153】他方、現像液中に含有されるアルカリ剤としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第二又は第三リン酸のナトリウム又はアンモニウム塩、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン等が挙げられる。

【0154】好ましいのはケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンである。アルカリ剤は単独で用いてもよいし、2種以上混合してもよい。これらアルカリ剤の現像液中における含有量は通常0.05～8重量%で、好ましくは0.5～6重量%である。

【0155】又、保存安定性、耐刷性等をより以上に高めるためには、必要に応じて水溶性亜硫酸塩を現像液中に含有させることが好ましい。このような水溶性亜硫酸塩としては、亜硫酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩が好ましく、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸マグネシウム等がある。これらの亜硫酸塩の現像液組成における含有量は通常0.05～4重量%で、好ましくは0.1～1重量%である。

【0156】又、上述の特定の有機溶媒の水への溶解を助けるために一定の可溶化剤を含有させることもできる。このような可溶化剤としては、用いる特定の有機溶媒より水易溶性、低分子アルコール、ケトン類を用いるのがよい。又、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等も用いることができる。このようなアルコール、ケトン類としては例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシブタノール、エトキシブタノール、4-メトキシメチルブタノール、*N*-メチルピロリドン等を用いることが好ましい。又、界面活性剤としては例えばイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、*n*-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、*N*-メチル-*N*-ペンタデシルアミノ酢酸ナトリウム、ラウリルサルフェートナトリウム塩等が好ましい。これらアルコール、ケトン類等の可溶化剤の使用量について特に制限はないが、一般に現像液全体に対し約30

重量%以下とすることが好ましい。

【0157】本発明の感光性平版印刷版材料は、画像露光した後、上述の現像液に接触させたり、あるいは更にこすったりすれば、約10～40℃にて10～60秒後には、感光層の露光部に悪影響を及ぼすことなく、非画線部の感光性組成物が完全に除去されることになる。

【0158】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。以下、特に断りのない限り「部」は「重量部」を表す。

【0159】実施例1

(バインダーの合成1) 窒素気流下の三ツ口フラスコにメタアクリル酸(MAA)12部、メタアクリル酸メチル(MMA)70部、アクリロニトリル(AN)8部、メタアクリル酸エチル(EMA)10部、エタノール500部及び α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル3部を入れ窒素気流中80℃のオイルバスで6時間反応させた。その後、トリエチルアンモニウムクロライド3部、グリシジルメタクリレート(GMA)1部を加え、3時間反応させ目的の化合物を得た。最終生成物は、MAA/MMA/AN/EMA/MAA-GMA(11/70/8/10/1)であり、又分子量(Mw=5万)である。尚、最終生成物のTgは108℃である。

【0160】(バインダーの合成2) 窒素気流下の三ツ口フラスコにMAA10部、MMA70部、ベンジルアクリレート(BzA)20部、エタノール500部、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル3部を入れ窒素気流中80℃のオイルバスで6時間反応させた。その後、トリエチルアンモニウムクロライド3部、GMA1部を加え、3時間反応させ目的の化合物を得た。最終生成物は、MAA/MMA/BzA/MAA-GMA(9/70/20/1)であり、又分子量(Mw=3万)である。尚、最終生成物のTgは89℃である。

【0161】(バインダーの合成3) 窒素気流下の三ツ口フラスコにMAA10部、MMA70部、スチレン(St)20部、エタノール500部、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル1部を入れ窒素気流中80℃のオイルバスで6時間反応させた。その後、トリエチルアンモニウムクロライド3部、GMA1部を加え、3時間反応させ目的の化合物を得た。最終生成物は、MAA/MMA/St/MAA-GMA(9/70/20/1)であり、又分子量(Mw=3万)である。尚、最終生成物のTgは110℃である。

【0162】(バインダーの合成4) 窒素気流下の三ツ口フラスコにMAA10部、MMA85部、AN5部、エタノール500部、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル3部を入れ窒素気流中80℃のオイルバスで6時間反応させた。最終生成物は、MAA/MMA/AN(10/85/5)であり、又分子量(Mw=5万)である。尚、最終生成物のTgは113℃である。

41

【0163】(支持体の作製)厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間脱脂処理を行なった後水洗した。この脱脂したアルミニウム板を、25℃に保たれた10%塩酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後水洗した。次いで、このアルミニウム板を0.3重量%の硝酸水溶液において、温度25℃、電流密度100A/dm²の条件で交流電流により60秒間電解粗面化を行なった後、60℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処理を行なった。デスマット処理を行なった粗面化アルミ*

(感光層塗布液1)

アクリル系共重合体(上記合成バインダー1)分子量Mw=5万

35.0部

3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジブチルアミノ)クマリン

2.0部

7-ジエチルアミノ-3-(ナフト[1,2-d]チアゾリル)クマリン

2.0部

3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)

ベンゾフェノン

4.0部

例示化合物1 e-カプロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル)

イソシアヌレート(M325 東亜化成(株)社製)

40.0部

ポリテトラメチレングリコールジアクリレート

10.0部

フタロシアニン顔料(MHI454;御国色素製)

1.0部

2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-

ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート

0.5部

フッ素系界面活性剤(FC-431;住友スリーエム(株)製)1.0部

シクロペンタノン/MEK=1/4で固形分8%になる ※布し、遮光下で80℃/3分熱乾燥、処理して感光性平版印刷版1を得た。

ように調液した。又以下の組成の保護層塗布液を上記感光性層上に2.0μmとなるようにアプリケーションで塗※ 【0166】

(保護層塗布液)

ポリビニルアルコール(日本合成化学(株)製GL-05)

99部

界面活性剤(S-111旭硝子(株)製)

1部

水

900部

(感光性平版印刷版2~7の作製)感光層塗布液1のバインダーであるアクリル系共重合体を合成バインダー2にした以外は同様にして感光性平版印刷版2を得た。

又、同様に合成バインダー3にして感光性平版印刷版3を得た。又、感光層塗布液1のモノマーのポリテトラメチレングリコールジアクリレートを除き、例示化合物1

40.0部を50.0部にした以外は同様にして感光性平版印刷版4を得た。更に、感光層塗布液1のバインダーを合成バインダー4にした以外は上記印刷版1と同様にして感光性平版印刷版5を得た。感光層塗布液1のモノマーの例示化合物1をトリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレートにした以外は上記印刷版1と同様にして感光性平版印刷版6を得た。最後に、感光層塗布液1のモノマーの例示化合物1をジベンタエリスリトールヘキサアクリレートにした以外は同様にして感光性平

*ニウム板を15%硫酸溶液中で、温度25℃、電流密度10Amp/dm²、電圧15Vの条件で1分間陽極酸化処理を行ない、更に3%珪酸ソーダ、温度90℃で封孔処理を行なって支持体を作製した。

【0164】(感光性平版印刷版1の作製)上記支持体上に以下に示す感光性組成物の塗布液(以下、感光層塗布液)をワイヤーバーを用いて、乾燥膜厚2.0μmとなるように塗布し、遮光下で80℃/2分熱処理して感光層を形成した。

【0165】

★版印刷版7を得た。

【0167】(評価)露光及び現像処理する前の感光性平版印刷版1~7を55℃/20%RHの条件下で3日間(DT-3)及び5日間(DT-5)保存後、並びに40℃/80%RHの高湿下条件で恒温槽(TABIESPEC CORP社製)に3日間(HT-3)及び5日間(HT-5)投入した後、露光及び現像を行い印刷初期段階(3000枚程度の時点)と上記の条件下で下記の評価をした。

【0168】-感度-

得られた感光性平版印刷版1~7を、保護層側が光源側になるように、ドラムに巻き付け、ドラムを回転しながら30mWアルゴンイオンレーザーを露光した。レーザー光強度はガウス分布していると考えて、ドラムの回転数を一定にして、レーザー光強度の1/e²に相当する

ところの線幅と形成された画像の線幅が等しいところの光強度($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)を求め、照射時間との積からエネルギー値を求めた。

【0169】—インク着肉性(汚れ)—

得られた感光性平版印刷版1〜7について、明室プリンター(大日本スクリーン(株)社製P-627-HA)を用いて、UgraプレートコントロールウェッジPCW82(ミカ電子(株)製)による画像を連続階調ウェッジが3段となるような露光量で露光した後、KD-52(コニカ(株)製)を用いて30℃、20秒の現像条件にて未露光部の感光層を溶出したものを、水洗後乾燥して平版印刷版を作製した。これを印刷機(ハイドルG*

*TO)でコート紙、印刷インキ(東洋インキ製造(株)製:ハイプラスM紅)及び湿し水(コニカ(株)製:SEU-3 2.5%水溶液)を用いて印刷処理を行い、印刷物の非画像部の汚れを以下の基準により評価した。

【0170】

○・・・非画像部が全く汚れない

△・・・非画像部の一部が汚れる

×・・・非画像部の全面が汚れる。

【0171】得られた結果を以下に示す。

【0172】

【表1】

感光性 平版 印刷版	初期性能		保存後性能							
	感度 ($\mu\text{J}/\text{m}^2$)	非画像線部 汚れ	DT-3		DT-5		HT-3		HT-5	
			感度	汚れ	感度	汚れ	感度	汚れ	感度	汚れ
1	90	○	90	○	101	○	92	○	99	○
2	78	○	80	○	82	○	84	○	87	○
3	75	○	77	○	77	○	79	○	85	○
4	70	○	79	○	76	○	80	○	92	○
5	120	○	128	○	130	○	130	○	139	○
6	70	○	81	△	88	×	238	△	678	×
7	60	○	64	×	79	×	198	×	896	×

【0173】表1から明らかなように、本発明の感光性組成物を用いた感光性平版印刷版1〜5は、初期段階での感度が非常に良好であり、しかも高温高湿条件下での経時においても減感及び非画像線部の汚れの発生が格段に改善されており、優れた性能を有していることが分かる。又、レーザー露光感度を有するダイレクト製版に対しても十分に適用可能であることが分かる。しかしながら本発明の重合性単量体が含有されない感光性組成物を用いた感光性平版印刷版6及び7は、初期感度から不十分であり、しかも高温高湿条件下での経時後の感度及び※

※汚れは、更に輪をかけて悪化しており、実用に耐えないことが分かる。

【0174】

【発明の効果】本発明により、初期感度が改善され、又経時における減感及び非画像線部の汚れの発生の防止が達成される等、保存性に優れ、又レーザー露光感度を有するダイレクト製版にも適用可能な感光性組成物を提供することができるという顕著に優れた効果を奏する。又、それを用いた感光性平版印刷版も、本発明の効果を十分に奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 福室 郁

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
社内